Série A_1, n° 446
N° d'ordre :
108

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Antoine HARDY

1re *THÈSE*

La thermolyse du permanganate de baryum : filiation thermique et structurale

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

Soutenues le 18 juin 1962 devant la Commission d'examen :

M.	le Doyen BRUS	*Président*
MM.	CHRÉTIEN	*Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris*
	CURIEN	
	GAY	*Examinateurs*
	HAGENMULLER	

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Série A_1, nº 446
Nº d'ordre :
108

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Antoine HARDY

1re *THÈSE*

La thermolyse du permanganate de baryum : filiation thermique et structurale

2e *THÈSE : Propositions données par la Faculté*

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Soutenues le 18 juin 1962 devant la Commission d'examen :

M.	le Doyen BRUS	*Président*
MM.	CHRÉTIEN	*Professeurs à la Faculté des Sciences de Paris*
	CURIEN	
	GAY	*Examinateurs*
	HAGENMULLER	

MASSON & Cie, ÉDITEURS
120, boulevard Saint-Germain
PARIS — 1962

Ce travail a été effectué au Laboratoire de M. le Professeur Hagenmuller. Nous exprimons notre profonde gratitude à notre Maître pour sa constante sollicitude et ses encouragements bienveillants qui nous ont permis de mener ce travail à bonne fin.

M. le Doyen Brus, MM. les Professeurs Chrétien, Gay et Curien ont bien voulu nous faire l'honneur de constituer notre jury de thèse. Nous les prions de bien vouloir agréer ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance.

Nous remercions M. le Professeur Curien et MM. Perio et Tournarie, du Centre d'Études Nucléaires de Saclay, qui nous ont si utilement conseillé pour les aspects cristallographiques de notre travail.

Nous remercions également toute l'équipe du Laboratoire pour l'aide qu'elle nous a fournie.

SOMMAIRE

I. — Thermolyse du permanganate de baryum : nature des phases obtenues . 1

A. — Préparation des produits utilisés 1

B. — Thermolyse 2

C. — Identification des phases 3

a) Analyse chimique. 3

b) Analyse radiocristallographique. 4

c) Mesures diélectriques. 4

D. — Conclusions 6

II. — Étude cinétique. 6

A. — Décomposition du permanganate 6

B. — Décomposition du manganate 8

C. — Conclusions 9

III. — Structure cristalline des différentes phases 10

A. — Calcul des facteurs de diffusion des ions Ba^{2+}, Mn^{7+} et Mn^{4+} 10

B. — Structure du permanganate de baryum 11

C. — Structure du manganite de basse température 13

D. — Structure du manganite de haute température 15

E. — Conclusions 18

IV. — Filiation thermique et évolution structurale 18

A. — Passage de la structure du permanganate à la structure du manganate . . 18

B. — Passage de la structure du manganate à la structure du manganite α. . . 20

C. — Transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ 21

D. — Conclusions 21

Résumé et conclusions 21

RÉFÉRENCE : *Thèse de Bordeaux*, 1962

LABORATOIRE DE CHIMIE MINÉRALE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX
(Professeur P. HAGENMULLER)
351, cours de la Libération, Talence (Gironde)

LA THERMOLYSE DU PERMANGANATE DE BARYUM : FILIATION THERMIQUE ET STRUCTURALE

Par

ANTOINE HARDY

CHAPITRE PREMIER

THERMOLYSE DU PERMANGANATE DE BARYUM NATURE DES PHASES OBTENUES

La très grande majorité des publications relatives à la décomposition thermique des permanganates a porté sur le sel de potassium. Les quantités d'oxygène dégagées lors de la pyrolyse de $KMnO_4$ sont généralement mieux précisées que la nature des phases obtenues (Askenasy et Solberg [1]), (Dolique et Galindo [2]), (Simchen [3]), (Moles et Crespi [4]).

Scholder et Waterstradt [5] signalent la formation successive du manganate K_2MnO_4, de l'hypomanganate K_3MnO_4 et du manganite K_2MnO_3.

Roginskii et Schultz [6], Elovich, Roginskii et Schmuck [7] ont entrepris une étude comparée de la thermolyse d'une série de permanganates des groupes I et II. Celle-ci se limite en fait à la topochimie du premier stade de la réaction.

Pour élargir et préciser nos connaissances dans un domaine aussi mal connu, il nous a paru intéressant de choisir un exemple et de le soumettre à une analyse thermique et structurale approfondie.

Le comportement thermique des permanganates divalents n'ayant jamais fait l'objet d'une étude systématique, nous avons donné la préférence à un composé de ce type.

Notre choix s'est porté sur le permanganate de baryum, susceptible d'être préparé avec une grande pureté sans eau de cristallisation. Le fait que les composés oxygénés du baryum sont thermiquement plus stables que leurs homologues légers du groupe II nous permettait d'espérer d'autre part que le travail s'étendrait à un domaine de température très vaste et permettrait de séparer sans équivoque les différentes étapes de la pyrolyse.

A. — Préparation des produits utilisés

Nous avons préparé le permanganate de baryum $Ba(MnO_4)_2$ selon la méthode classique par l'intermédiaire du manganate de baryum $BaMnO_4$. Celui-ci

(1) ASKENASY et SOLBERG, *Nernst. Festschrift.*, 1912, Halle 53.
(2) R. DOLIQUE et J. GALINDO, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 818.
(3) A. E. SIMCHEN, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **5**, 638.
(4) E. MOLES et M. CRESPI, *Z. Phys. Chem.*, 1922, **100**, 337.
(5) R. SCHOLDER et H. WATERSTRADT, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1954, **277**, 172.
(6) ROGINSKII et SCHULTZ, *Z. Phys. Chem.*, 1928, A **138**, 21.
(7) J. ELOVICH, S. Z. ROGINSKII et F. I. SCHMUCK, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.* (Chimie), 1950, **5**, 469.

précipite par action de la baryte sur une solution aqueuse de permanganate de potassium (fig. 1 *a*). Un barbotage prolongé de gaz carbonique le dismute en permanganate de baryum, qui passe en solution, et en bioxyde de manganèse (fig. 1 *b*).

Après filtration, la solution est concentrée par évaporation sous pression réduite, au bain-marie à 60° C (fig. 1 *c*).

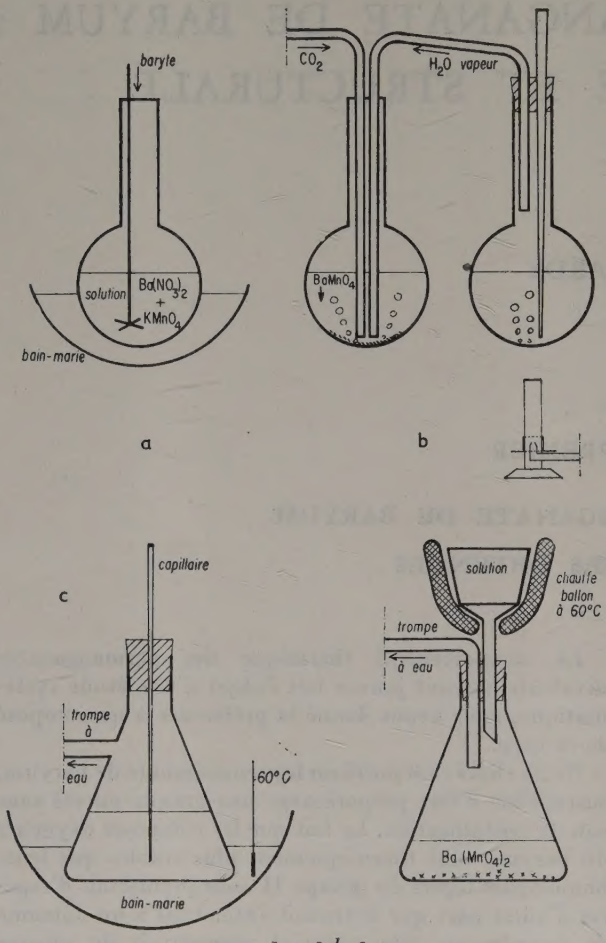

FIG. 1 *a*, 1 *b*, 1 *c*.

Le dosage, par manganimétrie, indique un titre de 96 p. 100 en manganèse heptavalent.

L'étude de la thermolyse du permanganate nécessitait en outre la préparation du manganate.

Le manganate de baryum précipité à partir d'une solution de $KMnO_4$ par addition de baryte est souillé d'ions K^+. Pour obtenir un produit pur, nous additionnons de la baryte, préalablement décarbonatée, à une solution de permanganate de baryum.

Le dosage, effectué par manganimétrie après dismutation du manganate, donne une pureté de 87 p. 100, le complément étant du carbonate de baryum.

Le bioxyde de manganèse est obtenu par pyrolyse du nitrate de manganèse, à 500° C sous courant d'oxygène (fig. 2).

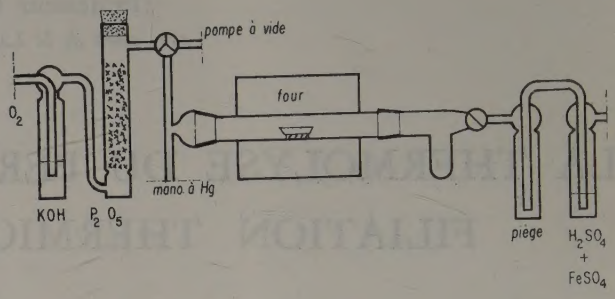

FIG. 2.

Les dosages pondéraux et oxydimétriques indiquent une pureté de 99,7 p. 100.

B. — Thermolyse

L'étude de la décomposition thermique du permanganate de baryum a été effectuée soit à la thermobalance de Chevenard à température linéairement croissante, soit en enceinte fermée à des températures constantes. L'appareillage utilisé dans ce dernier cas est celui de la figure 2.

La nature des phases solides obtenues a fait l'objet de déterminations radiocristallographiques et diélectriques, complétées par l'analyse chimique.

Plusieurs étapes ont été mises en évidence :

1° Formation de manganate et de bioxyde de manganèse, avec libération d'oxygène :

$$Ba(MnO_4)_2 \rightarrow BaMnO_4 + MnO_2 + O_2 \qquad (1)$$

Le seuil de la réaction pour une vitesse nulle correspond à une température voisine de 95° C.

A 100° C, au bout de 5 mois, le taux de décomposition est de 87 p. 100. A 125° C la réaction est totale après 140 heures de chauffe.

2° L'étude de la stabilité thermique du manganate montre que celui-ci se décompose lentement dès sa formation selon le processus :

$$2BaMnO_4 \rightarrow 2BaMnO_3 + O_2 \qquad (2)$$

La réaction n'est complète qu'à 400° C. A 350° C le taux de décomposition n'atteint encore que 72 p. 100 lorsque le dégagement d'oxygène est terminé.

3° Le bioxyde de manganèse se décompose au-delà de 300° C sous vide en donnant le sesquioxyde Mn_2O_3 avec une tension de dissociation qui est fonction de la température.

4° Le sesquioxyde perd de l'oxygène au-dessus de 850° C avec formation d'oxyde salin Mn_3O_4.

5° Vers 1 200° C l'oxyde salin Mn_3O_4, sous vide, se transforme en monoxyde MnO.

6° D'autre part, au-delà de 1 150° C, le manganite $BaMnO_3$, que nous appellerons α, donne, irréversiblement dans la limite des mesures possibles, une seconde variété β. Celle-ci est stable jusqu'à fusion vers 1 450° C.

Les quatre premières étapes de la thermolyse de $Ba(MnO_4)_2$ sont mises en évidence par la figure 3. La courbe en trait plein caractérise le départ d'oxygène pour une chauffe linéaire de 10°/heure. Elle coïncide partiellement avec les courbes AB et CD, qui représentent les décompositions respectives du manganate et du bioxyde de manganèse pour le même gradient de température.

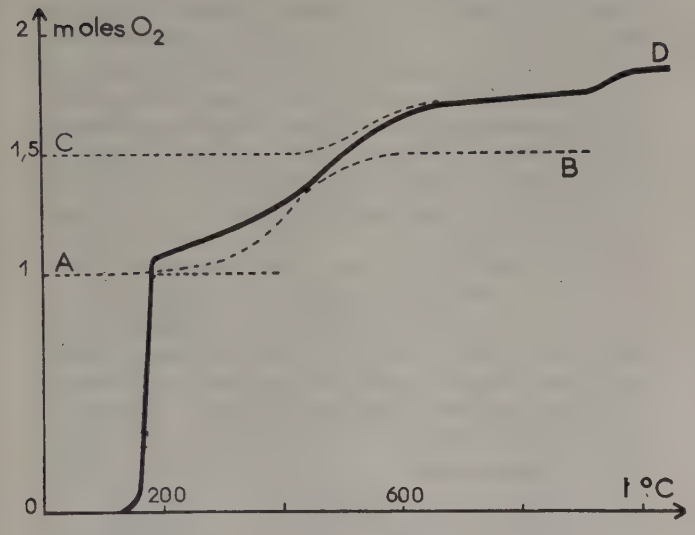

FIG. 3.

La région de 100° C à 175° C correspond essentiellement au passage de $Ba(MnO_4)_2$ à $BaMnO_4$ et à MnO_2. Au-delà de 175° C les courbes AB et CD montrent que les stades suivants sont d'une part la transformation de $BaMnO_4$ en $BaMnO_3$, qui est terminée vers 600° C, et d'autre part la dissociation de MnO_2 en Mn_2O_3 de 400° C à 700° C puis de Mn_2O_3 en Mn_3O_4 de 900° C à 1 000° C.

Une série de thermolyses à température constante a été effectuée entre 100° C et 1 450° C en enceinte fermée après établissement d'un vide de 10^{-2} mm Hg. Les quantités d'oxygène dégagées par mole $Ba(MnO_4)_2$ sont supérieures, jusqu'à 600° C environ, à celles que donne une chauffe linéaire de 10°/heure aux mêmes températures ; au-delà de 600° C les valeurs fournies par la thermobalance sont suffisamment proches d'un état d'équilibre pour coïncider avec celles que donnent les décompositions isothermes. Une confrontation avec les résultats donnés par les thermolyses isothermes du manganate et celle du bioxyde confirme les conclusions précédentes (fig. 4).

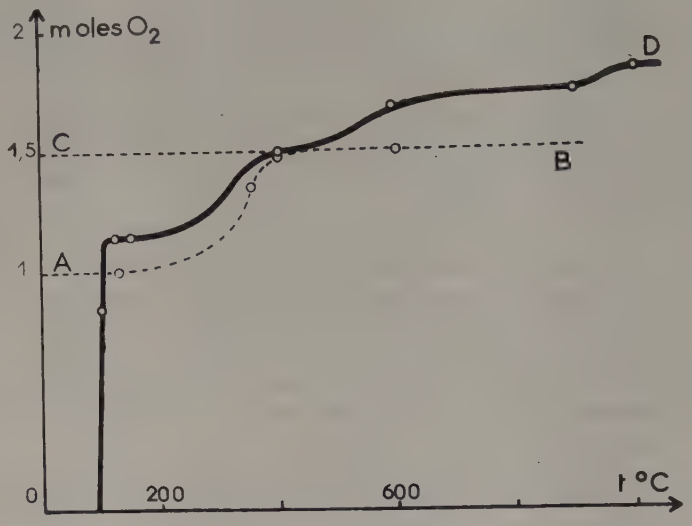

FIG. 4.

C. — Identification des phases

a) **Analyse chimique.** — Le degré d'oxydation du manganèse présent dans les pyrolysats est donné à la fois par la perte de poids, le volume d'oxygène dégagé au cours des expériences en enceinte fermée et des dosages oxydimétriques.

Ceux-ci reposent :

1° Sur le fait que le permanganate de baryum, contrairement au manganate et aux oxydes de manganèse, est soluble dans l'eau.

2° Sur la dismutation en milieu faiblement acide des ions manganate selon le schéma :

$$3MnO_4^{--} + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + \underline{MnO_2} + 2H_2O$$

La figure 5 représente l'appareillage utilisé pour doser le manganèse de valence supérieure à 4. Le produit finement broyé est introduit dans un tube d'Alhin contenant de l'eau. Un courant de gaz carbonique le maintient en suspension tout en le soumettant à une agitation mécanique. Un passage prolongé de CO_2 est nécessaire pour que la dismutation soit totale. Les ions permanganates formés sont dosés en retour par manganimétrie.

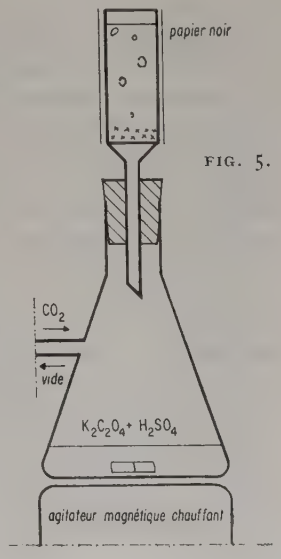

FIG. 5.

3° Sur la réduction du

manganèse tétravalent en manganèse divalent par l'acide oxalique :

$$MnO_2 + 4H^+ + C_2O_4^{--} \rightarrow Mn^{++} + 2CO_2 + 2H_2O$$

Il est nécessaire d'opérer en milieu fortement acide. Nous trouvant en présence d'ions baryum, nous utilisons l'acide perchlorique au lieu de l'acide sulfurique généralement employé.

b) **Analyse radiocristallographique.** — Elle permet l'identification des sels de baryum à l'exclusion des oxydes de manganèse, dont le spectre n'apparaît pas par suite de l'absorption très importante du rayonnement X par les atomes de baryum. Le spectre du monoxyde MnO est toutefois visible dans les pyrolysats obtenus à plus de 1 200° C.

Le spectre de poudre du permanganate de baryum est donné par la figure 6 *a*. Au chapitre III nous en étudierons la structure, qui était inconnue.

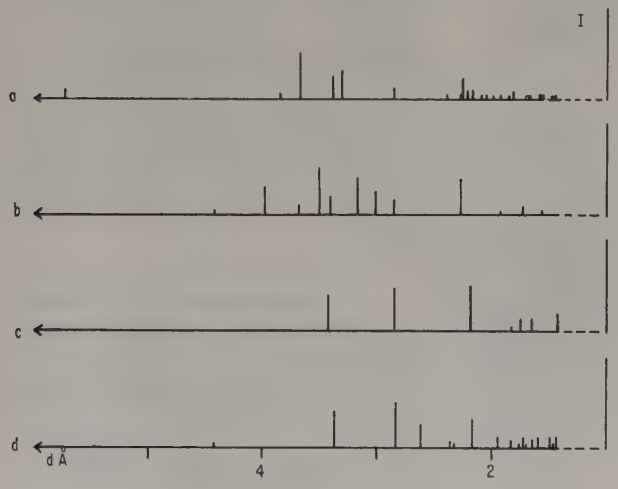

FIG. 6.

Le diagramme X du manganate, donné par les fiches A. S. T. M. (8), correspond à la figure 6 *b*. Le spectre du produit obtenu par thermolyse à basse température du permanganate est celui du manganate ; il confirme ainsi la réaction (1).

Au-delà de 400° C le permanganate et le manganate donnent des pyrolysats dont les spectres, identiques, permettent de conclure à la formation d'un même manganite (fig. 6 *c*).

L'analogie du spectre du manganite avec celui de $BaNiO_3$ nous a amené à admettre que les deux composés étaient isotypiques et à attribuer au manganite la formule $BaMnO_3$. Cette hypothèse est vérifiée plus loin par l'étude structurale de $BaMnO_3$ α.

Lorsque le manganite est porté à température supérieure à 1 150° C, de nouvelles raies, d'intensité moyenne ou faible, apparaissent sur le diagramme, sans que disparaissent les précédentes. L'étude structurale, effectuée au chapitre III, a mis en évidence une variété allotropique de haute température, $BaMnO_3$ β (fig. 6 *d*).

Le spectre de l'hypomanganate de baryum a été établi par Klemm (9). Il n'apparaît à aucun moment au cours des thermolyses. Ni l'étude à température linéairement croissante, ni les pyrolyses à température constante ne laissent d'ailleurs apparaître la formation intermédiaire de ce composé $Ba_3(MnO_4)_2$.

Cette particularité distingue le permanganate de baryum de celui de potassium, pour lequel ce stade d'oxydation a été mis en évidence par Scholder et Waterstradt (5).

L'analyse radiocristallographique nous permet également de préciser que les oxydes BaO_2 et BaO ne se forment pas intermédiairement au cours des réactions (1) et (2).

Le peroxyde BaO_2 est sans action sur MnO_2 jusqu'à 600° C, comme le montre l'étude des spectres X des produits obtenus. Nous en déduisons que la formation de manganate à basse température au cours de la réaction (1) ne résulte pas d'une formation préalable de MnO_2 et de BaO_2.

D'autre part l'oxyde BaO ne réagit sur MnO_2 qu'à 900° C pour donner un manganite dont la formule — $BaMnO_3$ ou Ba_2MnO_4 — dépend des proportions des constituants. La formation de $BaMnO_3$ par pyrolyse du manganate qui se produit à température beaucoup plus basse ne saurait donc être attribuée à une interaction d'oxydes MnO_2 et BaO résultant de la décomposition du manganate.

c) **Mesures diélectriques** (*). — Comme nous l'avons vu, les mesures radiocristallographiques ne permettent pratiquement pas de différencier les oxydes de manganèse en présence des sels de baryum. Nous avons dû procéder à des mesures physiques d'un autre ordre pour les identifier.

Lorsqu'une phase solide possède des défauts de réseau, elle peut présenter le phénomène de relaxation dipolaire dans un champ électrique alternatif.

Soit $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$ la constante diélectrique complexe de la substance étudiée.

La figure 7 exprime la variation de la constante diélectrique ε' et de l'absorption ε'' en fonction de la fréquence ν, aux températures T_1 ou T_2. Notons que cette fonction est symétrique en fréquence et en température.

A température T donnée, le phénomène de relaxation dipolaire se traduit par une inflexion de la courbe ε' et un maximum de l'absorption ε'' pour une même fréquence ν_c. Ce maximum, appelé aussi bande d'absorp-

(8) A. S. T. M. X RAY POWDER DATA FILE, fiche 1-0569.
(9) W. KLEMM, *Angew. Chem.*, 1954, **16**, 468.

(*) Les mesures de capacité ont été réalisées à la Faculté des Sciences de Rennes, au Laboratoire de M. le Professeur Le Bot.

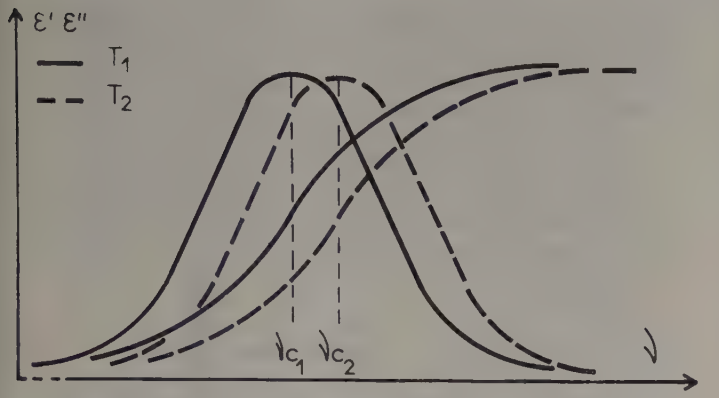

FIG. 7.

tion dipolaire Debye (ADD) ([10]) ([11]), peut correspondre à des associations de défauts dans le réseau de la substance étudiée, ces associations créant des dipôles.

Relevant les fréquences ν_c correspondant à diverses températures de mesure T, il est possible de tracer la courbe $\log \nu_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$ qui est une droite, dont la pente caractérise un type de défauts donné.

En effet : $\nu_c = Ae^{-\frac{U}{kT}}$, A et k étant des constantes et U définissant une énergie caractéristique de l'association de défauts.

De plus, dans les substances à l'état solide, les pertes par conductibilité se manifestent par une augmentation de l'absorption ε'' en fonction de la température. L'absorption observée est la conséquence des pertes par relaxation (ADD) d'une part, et par conductibilité d'autre part. Il est toutefois possible de la décomposer en ses éléments constitutifs (Freymann ([10]) ([11])).

Les valeurs de ε' et de ε'' sont obtenues expérimentalement à partir de mesures de capacité et d'angle de perte d'un condensateur rempli de la substance étudiée.

L'étude a porté sur les produits initiaux et finaux des réactions (1) et (2), ainsi que sur divers oxydes de manganèse préparés avec une grande pureté.

Les produits, pulvérulents et rigoureusement secs, sont introduits dans un condensateur cylindrique. Les mesures sont faites au pont de Scherring pour des fréquences comprises entre 0,1 et 1 000 kHz ; celui-ci donne, pour une fréquence déterminée, la capacité et la valeur de la tangente de l'angle de perte du condensateur. La température est déterminée à l'aide d'un thermomètre à résistance de platine. Les mesures débutent au point d'ébullition de l'hélium à pression atmosphérique.

Ni le permanganate, ni le manganate de baryum ne présentent le phénomène d'absorption dipolaire Debye dans le domaine de température étudié (de 4° K à 300° K).

Il en est de même pour le pyrolysat du manganate.

Le produit de décomposition thermique du permanganate présente par contre une bande ADD (fig. 8).

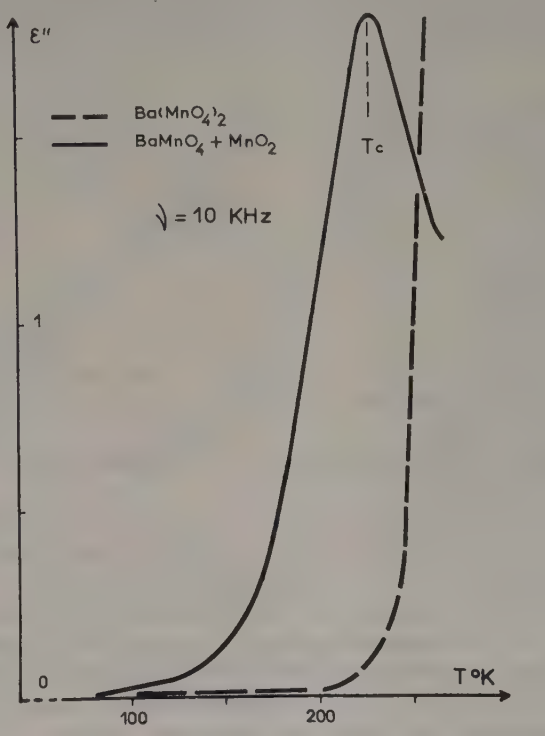

FIG. 8.

Le tableau I donne les températures absolues des maxima d'absorption pour différents pyrolysats de $Ba(MnO_4)_2$ à diverses fréquences.

TABLEAU I

Température de thermolyse	Fréquence ν kHz	$T_{max.}$ °K
150° C	0,1	174
»	1	200,5
»	10	230
»	100	270
400° C	0,1	198
»	1	225,5
»	10	264
600° C	1	71
»	10	82
»	100	100
»	880	120

([10]) R. FREYMANN, *Cahier de Physique*, 1956, **67**, 19-43.

([11]) R. FREYMANN et M. SOUTIF, *La spectroscopie hertzienne appliquée à la chimie*, Dunod, Paris, 1960.

Ces résultats permettent de tracer les droites $\log \nu_c = f\left(\frac{1}{T_c}\right)$. Leur pente correspond à une énergie U = 0,30 eV lorsque le pyrolysat a été obtenu à 150° C et 400° C, et U = 0,10 eV lorsqu'il a été préparé à 600° C (fig. 9).

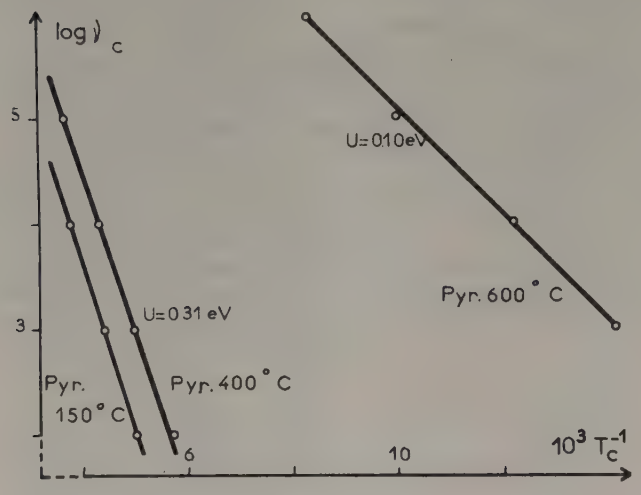

FIG. 9.

Nous en déduisons que le permanganate, en se décomposant, donne non seulement le manganate mis en évidence par diffraction X, mais encore une seconde phase responsable du phénomène. La nature de celle-ci a été précisée par voie chimique : MnO_2 se forme en dessous de 400° C, Mn_2O_3 à 600° C. Effectivement les énergies U obtenues pour les pyrolysats préparés à ces températures sont différentes. Mais la conductivité trop élevée des deux oxydes, qui ne permet pas de mettre en évidence un phénomène de relaxation dipolaire lorsqu'ils sont purs, exclut toute identification directe.

La décomposition thermique du manganate ne laisse apparaître qu'une seule phase solide, le manganite, à l'exclusion de tout oxyde de manganèse, qui serait mis en évidence par une bande ADD.

D. — Conclusions

Les diverses étapes de la décomposition thermique du permanganate de baryum sont caractérisées sans ambiguïté par les méthodes d'investigation utilisées :

$$Ba(MnO_4)_2 \rightarrow BaMnO_4 + MnO_2 + O_2 \quad (1)$$
$$2BaMnO_4 \rightarrow 2BaMnO_3\,\alpha + O_2 \quad (2)$$
$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2 \quad (3)$$
$$6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2 \quad (4)$$
$$2Mn_3O_4 \rightarrow 6MnO + O_2 \quad (5)$$
$$BaMnO_3\,\alpha \rightarrow BaMnO_3\,\beta \quad (6)$$
$$BaMnO_3\,\beta_{sol.} \rightleftarrows BaMnO_3\,liq. \quad (7)$$

Aucune formation intermédiaire d'hypomanganate n'est mise en évidence. Les domaines de température ont été précisés. Les phases solides obtenues sont mises en évidence par conjugaison de l'analyse chimique et de mesures radiocristallographiques et diélectriques.

CHAPITRE II

ÉTUDE CINÉTIQUE

A. — Décomposition du permanganate

La détermination de la nature et de l'ordre de la réaction de décomposition complète l'étude pyrolytique entreprise.

A température donnée la réaction :

$$Ba(MnO_4)_2 \rightarrow BaMnO_4 + MnO_2 + O_2 \quad (1)$$

est suivie en fonction du temps par mesure de la quantité d'oxygène dégagé ; celle-ci se ramène à une détermination de pression, lorsque la thermolyse est effectuée après établissement du vide.

La décomposition thermique du permanganate de baryum a été étudiée de 100° C à 200° C. Chaque essai porte sur un gramme de produit placé dans une ampoule de verre reliée par un rodage au reste de l'appareil, permettant d'une part d'établir le vide, d'autre part de mesurer la pression. L'appareil est plongé dans un thermostat donnant le demi-degré. Le liquide thermostatique utilisé est la glycérine ; il est soumis à une agitation mécanique (fig. 10).

La figure 11 représente la variation de la pression d'oxygène en fonction du temps de chauffe à 175° C et à 200° C.

L'allure des courbes montre que la réaction présente une période d'induction, elle est auto-catalytique.

Nous représentons figure 12 la variation avec le temps de l'expression $\log \frac{p_f}{p_f - p}$, p étant la pression mesurée à l'instant t et p_f la pression finale obtenue au terme de la pyrolyse. Deux branches de courbe appa-

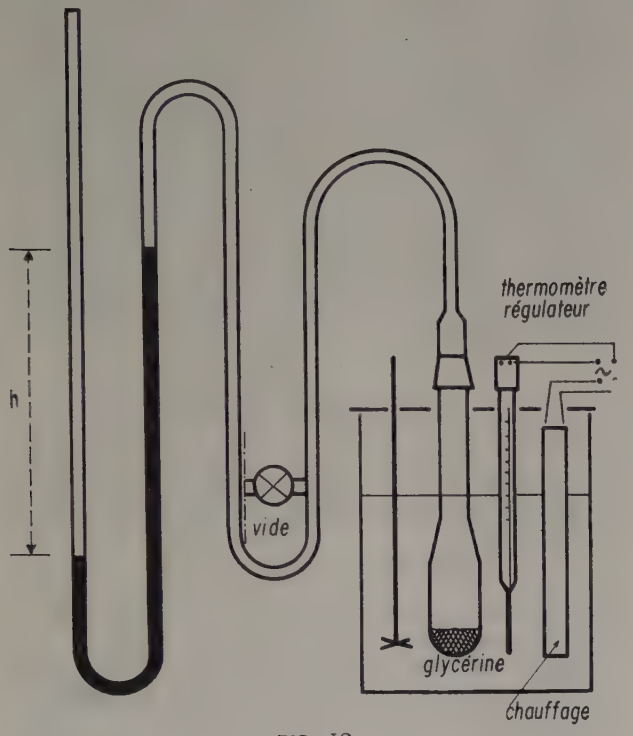

FIG. 10.

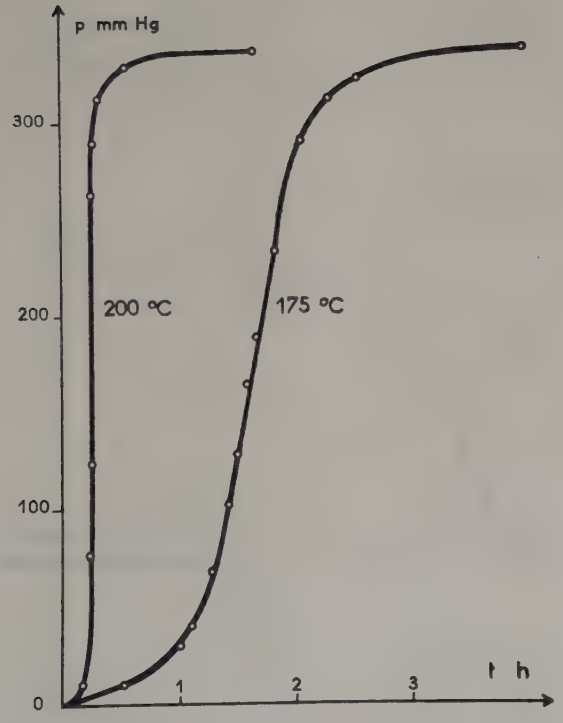

FIG. 11.

raissent, l'une OA caractéristique de la période d'induction, l'autre AB linéaire : nous en déduisons que la vitesse de décomposition de $Ba(MnO_4)_2$ est du *premier ordre*.

Cette propriété est confirmée par le fait qu'à température donnée le temps de demi-réaction est indépendant de la pression finale d'oxygène c'est-à-dire identique, quelle que soit la masse m de permanganate pyrolysée dans une même enceinte fermée.

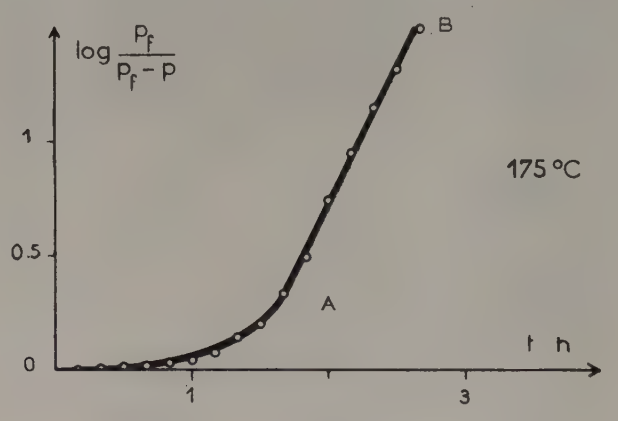

FIG. 12.

La durée de la période d'induction est indépendante également de m. La branche OA n'est donc aucunement due à l'établissement du régime thermique.

Le tableau II groupe les résultats des essais effectués à diverses températures.

TABLEAU II

t (°C)	m (g)	$t_{\frac{1}{2}}$ (mn)	$\frac{dp}{dt_{\frac{1}{2}}}$ (mm Hg/mn)
100	1	56 000	2,1
125	1	1 620	47
150	1	818	620
175	0,5	106	
»	1	97	6 300
»	2	99	
»	4	99	
200	1	15,3	140 000

Connaissant, pour diverses températures, la vitesse de réaction à l'instant t où la moitié du permanganate est décomposée, il est possible d'évaluer l'énergie d'activation ΔH_a au moyen de l'équation d'Arrhénius relative à la constante de vitesse K :

$$K = K_0 e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}} \qquad (1)$$

La vitesse de réaction peut s'écrire à l'instant t sous la forme très générale :

$$v = \frac{dp}{dt} = Kf\left(1 - \frac{p}{p_f}\right) \qquad (11)$$

Il en résulte que, pour deux températures T_1 et T_2 :

$$\text{Log}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{T_1} - \text{Log}\left(\frac{dp}{dt}\right)_{T_2} = \text{Log}\frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta H a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{(III)}$$

La figure 13 représente la variation de la quantité $\log \frac{dp}{dt}$, à l'instant de demi-réaction, en fonction de l'inverse de la température absolue. Jusqu'à 200° C les points expérimentaux se placent selon une droite, confirmant ainsi la validité de la relation (III). S'il n'en est plus de même au-delà, c'est que la vitesse de décomposition du manganate formé cesse d'être négligeable.

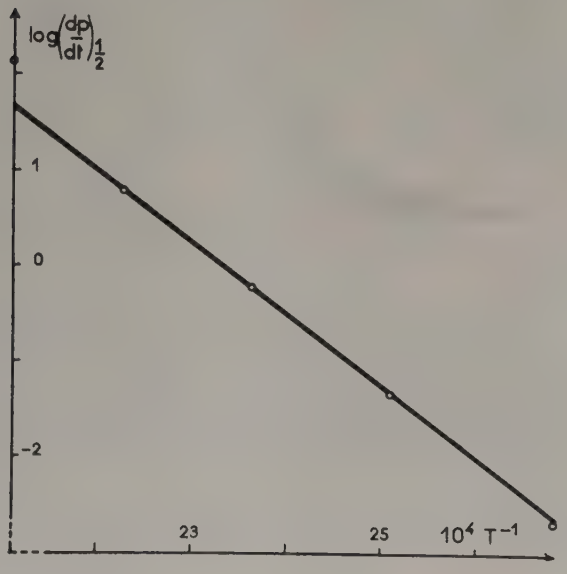

FIG. 13.

Le calcul donne une énergie d'activation égale à 34 kcal/mole, la marge d'erreur étant inférieure à 1 kcal/mole.

Ce résultat a été confirmé par Prout et Herley [12] qui attribuent à l'énergie d'activation une valeur comprise entre 24,9 et 36,9 kcal/mole pour des expériences faites seulement entre 140° C et 165° C. Ces auteurs utilisent le procédé appliqué par Prout et Tompkins [13] au permanganate de potassium. Prout et Herley délimitent arbitrairement plusieurs branches sur la courbe de variation $p = f(t)$ de la pression d'oxygène en fonction du temps, et attribuent à chacune une expression mathématique empirique.

La partie centrale de la courbe correspond à une expression $\log \frac{p}{p_f - p} = kt.c$ où k est la constante de vitesse, c une autre constante, p_f la pression finale correspondant à 90 p. 100 de la décomposition du permanganate selon un schéma d'ailleurs parfaitement inexact :

$$2Ba(MnO_4)_2 \rightarrow 2BaO + 4MnO_2 + 3O_2$$

Si on tient compte de la présence de deux groupements permanganate dans la formule $Ba(MnO_4)_2$, l'énergie d'activation trouvée est égale à la moitié environ de celle qu'attribuent Prout et Tompkins [13] au permanganate de potassium : 35 kcal/mole. Elle correspond à la moindre stabilité thermique du permanganate de baryum, dont la décomposition débute à 95° C, alors que son homologue est stable jusque vers 140° C.

B. — Décomposition du manganate

Le second stade de la thermolyse du permanganate de baryum est la dégradation du manganate selon la réaction :

$$2BaMnO_4 \rightarrow 2BaMnO_3 + O_2 \qquad (2)$$

La vitesse de réaction au cours de ce second stade est donc la vitesse de décomposition de $BaMnO_4$.

L'appareillage utilisé pour l'étude de la décomposition du manganate de baryum est semblable au précédent, mais l'enceinte thermostatique employée est un four électrique. La température est déterminée à 3° C près. Le manganate de baryum est placé dans une nacelle métallique pour une mise en température rapide.

Pour suivre l'évolution de la réaction (2) en fonction du temps nous mesurons la pression d'oxygène en enceinte fermée à température donnée (fig. 14).

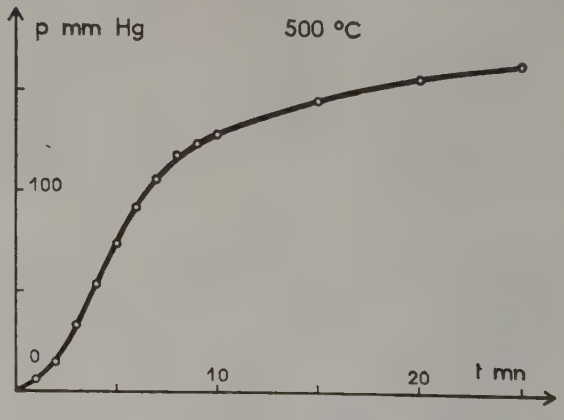

FIG. 14.

La figure 15 exprime la variation de $\log \frac{p_f}{p_f - p}$ en fonction du temps à la même température ; celle-ci est pratiquement linéaire, sauf dans sa dernière partie.

[12] E. G. PROUT et J. P. HERLEY, *J. Phys. Chem. U. S. A.*, 1961, **65**, 208-12.

[13] E. G. PROUT et F. C. TOMPKINS, *Trans. Faraday Soc.*, 1944, **15**, 488.

La réaction n'est pas auto-catalytique. Presque jusqu'à son terme elle est d'ordre 1, propriété que confirme le fait que le temps de demi-réaction est indépendant des quantités de manganate pyrolysées.

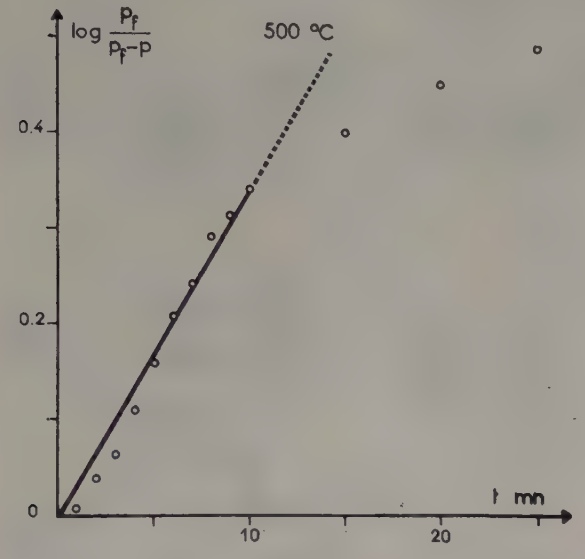

FIG. 15.

Le tableau III groupe les résultats obtenus.

Tableau III

t (°C)	m (g)	$t_{\frac{1}{2}}$ (mn)	$\frac{dp}{dt_{\frac{1}{2}}}$ (mm Hg/mn)
400	2	116	330
450	2	25,6	2 300
500	2	8,4	6 100
»	1	8,8	
»	0,5	7,2	
550	2	4,1	18 000
600	2	2,9	40 000

Dans sa dernière phase, l'ordre de la réaction semble devenir supérieur à 1. Les points expérimentaux se placent sensiblement sur une droite, lorsque nous traçons la courbe représentant $\left(\frac{p_f}{p_f - p}\right)^2$ en fonction du temps (fig. 16) : il est tentant d'admettre que, dans cette ultime étape, la décomposition du manganate est d'ordre 3.

Ainsi que nous l'avons vu ci-dessus, la connaissance pour diverses températures de la vitesse de décomposition à l'instant où le taux de réaction atteint 50 p. 100 permet une détermination précise de l'énergie d'activation (fig. 17). Celle-ci est égale à 30 ± 1 kcal/mole.

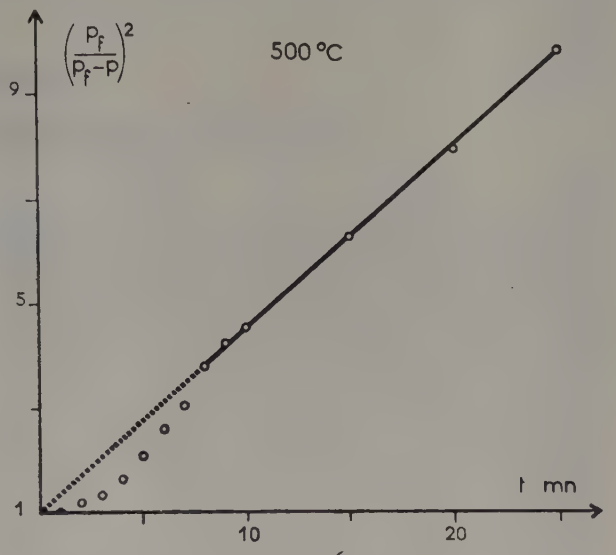

FIG. 16.

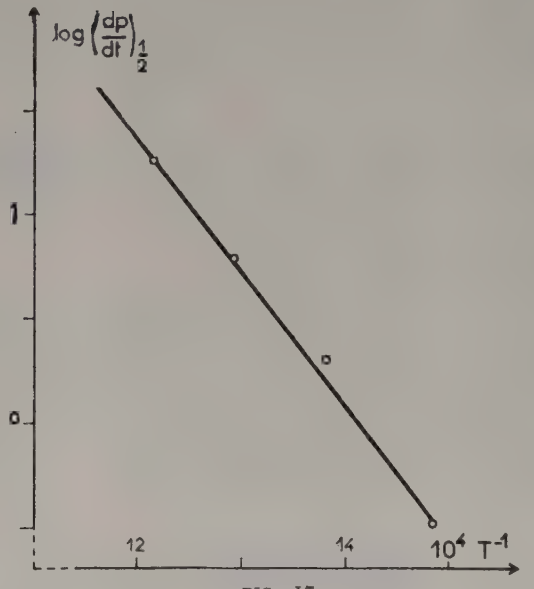

FIG. 17.

Cette valeur confirme le fait, d'ailleurs prévisible, que le manganate est plus stable que le permanganate de baryum.

C. — Conclusions

La cinétique des deux réactions suivantes a été étudiée :

$$Ba(MnO_4)_2 \rightarrow BaMnO_4 + MnO_2 + O_2 \quad (1)$$
$$2BaMnO_4 \rightarrow 2BaMnO_3 + O_2 \quad (2)$$

La première est auto-catalytique et d'ordre 1, la seconde d'ordre 1 sauf dans un dernier stade.

Les énergies d'activation sont respectivement de 34 ± 1 et de 30 ± 1 kcal/mole.

CHAPITRE III

STRUCTURE CRISTALLINE DES DIFFÉRENTES PHASES

Au cours des chapitres précédents nous avons mis en évidence les diverses étapes de la thermolyse du permanganate de baryum. Les phases obtenues ont été identifiées sans ambiguïté, les énergies d'activation des deux principales réactions de dégradation ont été précisées. Une étude plus approfondie du phénomène exigeait une analyse structurale des phases oxygénées ternaires qui apparaissent aux divers stades de la décomposition : le permanganate lui-même, le manganate et les deux variétés allotropiques du manganite.

Seule la structure de $BaMnO_4$ était connue. Elle est isotypique de celle du sulfate de baryum $BaSO_4$, ce qui permet de lui attribuer le groupe d'espace D_{2h}^{16} Pnma. Les paramètres ont été précisés par Jellinek [14] : $a = 9{,}065$ Å ; $b = 5{,}472$ Å ; $c = 7{,}304$ Å.

A partir de ces données nous avons construit une maille simple qui nous a permis de placer les atomes (fig. 18).

Par contre ni la structure de $Ba(MnO_4)_2$, ni celles de $BaMnO_3$ n'étaient connues.

Pour vérifier la position des atomes dans une maille cristalline, il est nécessaire de comparer les intensités observées des raies des diagrammes X avec les intensités calculées. La détermination de ces dernières supposait la connaissance préalable de certains facteurs de diffusion atomiques qui ne sont pas fournis par les Tables Internationales de cristallographie [15].

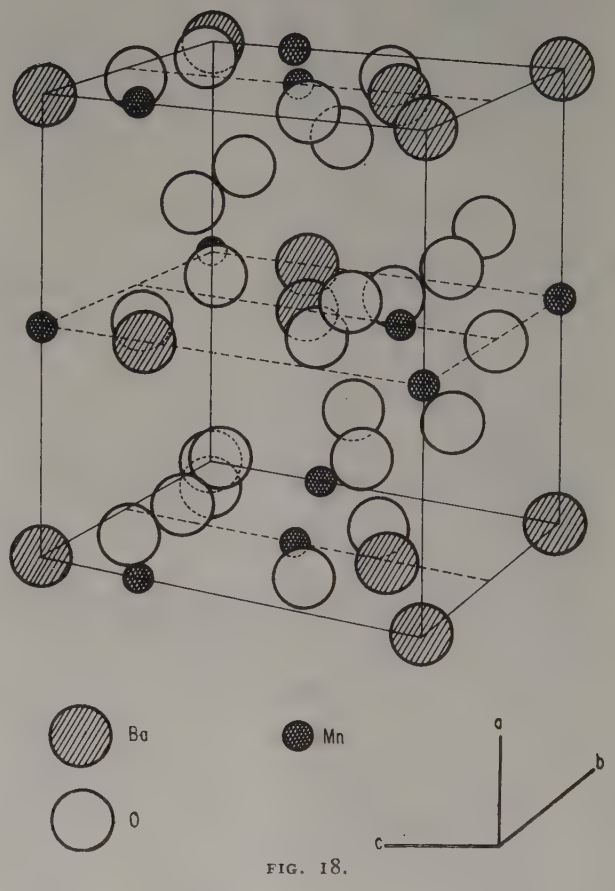

FIG. 18.

A. — Calcul des facteurs de diffusion des ions Ba^{2+}, Mn^{7+} et Mn^{4+}

Nous savons que l'intensité des raies d'un diagramme Debye-Scherrer est proportionnelle au produit :

$$A \cdot \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \cdot F(hkl)^2 \cdot e^{-B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2} \cdot n$$

où :

A représente le facteur d'absorption,

$F(hkl)$ le facteur de structure du plan (hkl),

l'expression exponentielle le facteur de température,

n le nombre de plans qui interviennent au cours de la diffraction,

θ l'angle de diffraction.

Le facteur de structure relatif à un plan (hkl) est une quantité proportionnelle à l'amplitude du faisceau diffracté. Il est égal à :

$$F(hkl) = \sum_1^p f_i \cos (hx_i + ky_i + lz_i) + jf_i \sin (hx_i + ky_i + lz_i$$

x_i, y_i, z_i étant les coordonnées d'un atome ayant pour facteur de diffusion atomique f_i.

Les Tables Internationales de cristallographie [15] fournissent les facteurs de diffusion atomique de l'ion O^{2-}.

Pour déterminer les valeurs relatives aux ions Ba^{2+}, Mn^{7+}, Mn^{4+}, nous avons eu recours à divers modes opératoires.

[14] JELLINEK, *Nature*, 1960, **13**, 329-330.

[15] INTERNATIONALE TABELLEN ZUR BESTIMMUNG VON KRISTALSTRUCKTUREN, *Gebr. Borntraeger*, Berlin, **1** et **2**.

FIG. 18

Après la sortie des presses de la présente thèse, il nous a paru préférable de soumettre à nos lecteurs la figure 18 ci-dessus à la place de celle mise en page dans le fascicule.

A. H.

Par analogie à l'ion Rb^+, son proche voisin, les facteurs de diffusion de l'ion Ba^{2+} peuvent être considérés comme identiques à ceux de l'atome de baryum, sauf pour $\frac{\sin\theta}{\lambda} = 0$ valeur pour laquelle il est obligatoirement égal au nombre d'électrons.

L'ion Mn^{7+} diffère trop de l'atome de manganèse pour qu'une telle identification soit possible. Par contre le nombre d'électrons assez faible, dix-huit, permet de le comparer aux ions de même cortège électronique : K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+} et Ti^{4+}. Les valeurs des facteurs de diffusion de Mn^{7+} s'en déduisent par affinité orthogonale le long de l'axe $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ pour un rapport égal à celui des numéros atomiques (fig. 19).

Il est alors facile d'évaluer les facteurs de diffusion atomique de Mn^{4+} par interpolation linéaire de ceux de Mn^{7+} et de Mn pour les différentes valeurs de $\frac{\sin\theta}{\lambda}$.

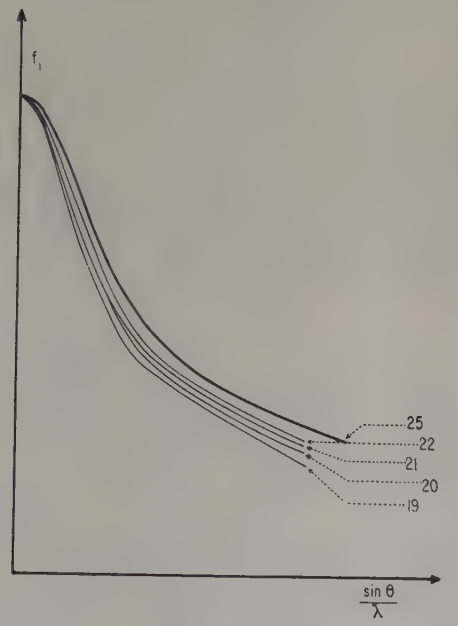

FIG. 19.

B. — Structure du permanganate de baryum

Nous ne possédions aucun renseignement bibliographique concernant la structure du permanganate de baryum. En fait, d'ailleurs, aucune détermination de structure de type $A(BX_4)_2$ n'a été effectuée jusqu'ici à notre connaissance.

Nous avons procédé à l'étude radiocristallographique sur les cristaux obtenus au cours de la préparation du permanganate de baryum.

Ceux-ci, de couleur violette, présentent une forme bipyramidale bien développée à 8 facettes. La figure 20 en donne trois exemples photographiques. On peut remarquer que la croissance de ces cristaux s'est faite selon l'axe de paramètre moyen (perpendiculairement à la figure pour le cristal supérieur, et horizontalement pour celui situé à gauche).

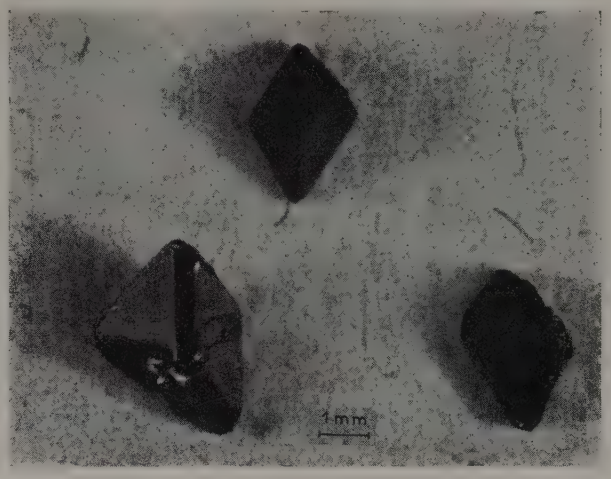

FIG. 20.

Nous avons mesuré les angles des faces prises deux à deux, au moyen d'une lunette goniométrique. Les valeurs trouvées sont les suivantes :

$$122°20\,; \quad 134°98\,; \quad 76°92$$

Ces angles sont compatibles avec un octaèdre orthorhombique. Le calcul des rapports d'axes donne à 0,01 près :

$$\frac{b}{a} = 0{,}81\,; \qquad \frac{c}{a} = 0{,}49$$

Le rayonnement X utilisé est émis par une anticathode de fer. Le caractère autofiltrant de $Ba(MnO_4)_2$ nous dispensait de tout filtre.

Les diagrammes de Laue en retour montrent que l'échantillon est monocristallin. La répartition des taches confirme l'orthogonalité des axes et les valeurs des rapports $\frac{b}{a}$ et $\frac{c}{a}$ précédemment trouvées.

Les diagrammes de cristal tournant donnent une première approximation des paramètres de la maille. Après détermination picnométrique de la masse spécifique ($\rho = 3{,}78$ g/cm^3), nous en déduisons le nombre de motifs $Ba(MnO_4)_2$ dans la maille élémentaire. Le rapport $\frac{V\rho N}{M}$, égal à $7{,}83 \pm 0{,}20$, en impose 8 (V étant le volume de la maille, N le nombre d'Avogadro et M la masse moléculaire).

Les diagrammes de Weissenberg, obtenus pour les différentes zones accessibles selon les trois axes, nous permettent d'identifier le groupe d'espace. Nous avons

TABLEAU IV

$h\ k\ l$	$d_{obs.}$ Å	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 1 1	5,72	30	70
3 1 1	3,843	10	27
4 0 0	3,661	100	100
1 3 1	3,374	70	4
2 0 2	3,296	80	34
0 2 2	3,123	< 1	< 1
0 4 0	2,967	10	38
3 3 1	2,834	30	2
1 1 3	2,384	20	33
4 2 2			
4 4 0	2,302	10	2
6 2 0	2,259	10	1
5 3 1	2,243	40	1
1 5 1	2,233	5	11
2 4 2	2,206	40	29
3 1 3	2,164	20	6
1 3 3	2,076	10	1
6 0 2	2,043	10	10
7 1 1	1,989	10	4
3 3 3	1,924	10	1
2 6 0	1,910	10	4
0 0 4	1,848	10	32
8 0 0	1,838	10	31
7 3 1	1,801	10	1
5 3 3	1,707	10	1
6 4 2	1,684	10	11
4 0 4	1,653	10	9
8 2 2	1,587	10	6
4 2 4			
7 1 3			
9 1 1	1,578	20	14
4 6 2			
0 4 4	1,567	10	11
3 7 1			
0 6 2	1,544	10	< 1
0 8 0	1,482	20	11
7 3 3			
4 4 4	1,444	10	1
1 3 5	1,369	10	1
1 1 5			1
1 3 3			< 1
1 7 1			1
3 5 1			1
5 1 1			< 1
5 1 3			8
5 5 1			9
2 2 0			3
2 2 2			5
2 2 4			0
2 4 4			1
2 6 2			0
4 4 2			0
6 2 2			0
6 2 4			0
6 6 0			< 1
8 4 0			< 1

relevé sur les clichés 200 réflexions hkl distinctes. L'expérience montre que seules apparaissent des taches d'indices de Miller tels que :

$$h + k = 2n\ ; \qquad k + l = 2n\ ; \qquad l + h = 2n$$

En outre, pour les plans $(hk0)$ nous avons $h + k = 4n$
$(h0l)$ $l + h = 4n$
$(0kl)$ $k + l = 4n$

Le groupe de symétrie est donc D_{2h}^{24}, soit Fddd dans la notation Hermann-Mauguin, F signifiant que la maille est à faces centrées, d que le plan de symétrie est un miroir avec glissement diagonal.

Ce résultat permet d'indexer avec certitude le spectre de poudre Debye-Scherrer (tableau IV) et de préciser les paramètres à 1 p. 1 000 près :

$$a = 14{,}71\ \text{Å}\ ; \qquad b = 11{,}86\ \text{Å}\ ; \qquad c = 7{,}39\ \text{Å}$$

D'où les rapports des axes :

$$\frac{b}{a} = 0{,}807\ ; \qquad \frac{c}{a} = 0{,}502$$

Ces résultats sont en accord avec les mesures goniométriques.

Dans la maille ainsi définie, il est alors possible de placer les atomes.

Nous effectuons une étude préliminaire de caractère géométrique. Symétries, nombre et encombrement des atomes nous sont imposés (tableau V).

TABLEAU V

Atome	Position	Nombre	Coordonnées x	y	z	Rayon ionique (Å)
Ba	(a)	8	0	0	0	1,30
Mn	(f)	16	0	0,21	0	0,40
O	(h)	32	0,00	0,12	0,25	1,32
	(h)	32	0,12	0,00	0,25	

Le baryum occupe en (a) une position sans paramètre, les oxygènes deux groupes de position (h).

D'autre part dans tous les permanganates l'atome de manganèse se trouve au centre d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène.

Nous remarquons enfin que les taches d'indices de Miller pairs sont de forte intensité si $h + k + l = 4n$. Il en résulte pour l'atome de manganèse une position à un paramètre (e), (f) ou (g).

Une première comparaison des intensités observées et de celles que donne le calcul élimine les possibilités (e) et (g) et ne laisse subsister que le cas (f).

La position de l'atome de manganèse a été précisée par projection axiale de la densité électronique selon les plans (010) (fig. 21) et (110) (fig. 22) au moyen de

l'électro-sommateur de séries de Fourier réalisé par Tournarie [16]. Les courbes représentent la variation du rapport de la racine carrée des intensités calculées et observées pour différentes taches en fonction de l'abscisse de l'atome de manganèse selon l'axe *b*.

Les courbes se coupent respectivement pour $y = 0{,}214$ et 0,205. D'où pour y la valeur moyenne 0,21.

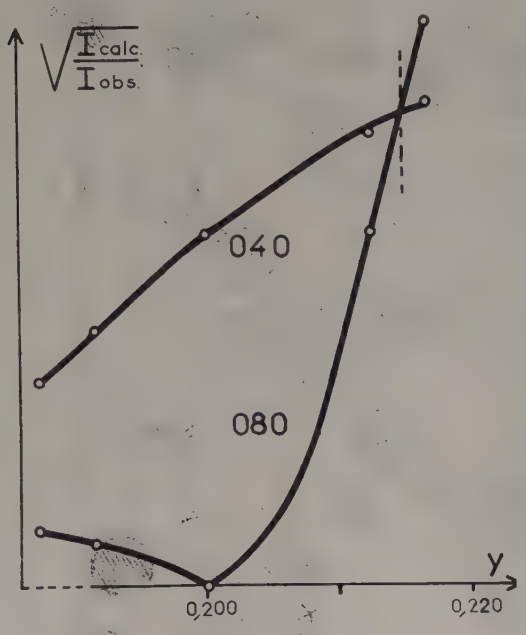

FIG. 21.

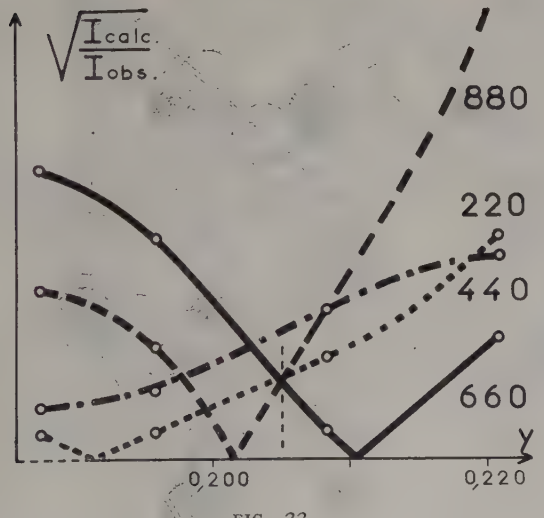

FIG. 22.

Le calcul d'intensité porte sur l'ensemble des raies du spectre de poudre ainsi que sur les raies trop faibles pour être observables, mais ne comportant pas d'extinction systématique. Les résultats groupés au tableau IV permettent de vérifier les valeurs proposées pour les coordonnées.

La figure 23 est une vue cavalière d'une maille élémentaire. Le baryum est au centre d'un prisme orthorhombique formé de 8 oxygènes. Chaque oxygène est donc voisin d'un baryum et d'un manganèse.

Les distances inter-atomiques et les angles sont alors les suivants :

$Ba - 4O_I = 2{,}4$ Å ;	$Mn - 2O_I = 1{,}85$ Å	144°
$Ba - 4O_{II} = 2{,}6$ Å ;	$Mn - 2O_{II} = 2{,}05$ Å	123°

En résumé chaque atome de manganèse se situe au centre d'un tétraèdre presque régulier dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Ces tétraèdres sont groupés selon un motif parallèle à l'axe *b* ; ils sont symétriques deux à deux par rapport à un atome de baryum. Le baryum forme un assemblage du type diamant.

C. — Structure du manganite de basse température

Le manganite $BaMnO_3\,\alpha$ a été préparé par thermolyse du manganate $BaMnO_4$, à température inférieure à 1 100° C. Un dosage oxydimétrique, à 5 p. 100 près, indique que le manganèse répond à la valence 4 dans le produit formé.

L'étude radiocristallographique a été effectuée sur le produit pulvérulent à l'aide du rayonnement α du fer. La similitude des diagrammes X montre que $BaMnO_3\,\alpha$ est un isotype de $BaNiO_3$ dont la structure a été établie par Lander en 1951 [17]. Le groupe d'espace est : $P6_3mc$, C_{6v}^4 ; les paramètres de la maille hexagonale ont pour valeurs :

$$a = 5{,}672 \pm 0{,}004 \text{ Å} \quad ; \quad c = 4{,}71 \pm 0{,}01 \text{ Å}$$

d'où :

$$\frac{c}{a} = 0{,}830$$

La présence de 2 motifs $BaMnO_3$ dans la maille donne une densité X ($d_x = 6{,}01$) très voisine de la densité observée au picnomètre ($d = 6{,}06 \pm 0{,}10$).

L'atome de manganèse se trouve en position (a) avec $z = 0$, le baryum en position (b) avec $z = \frac{1}{4}$ et les oxygènes en position (c) avec $x = \frac{1}{6}$ et $z = \frac{3}{4}$, ce qui donne la répartition :

Mn	2	0, 0, 0
Ba	2	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$
O	6	$\frac{1}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4}$

[16] M. TOURNARIE *(à publier)*.

[17] J. J. LANDER, *Acta Cryst.*, 1951, **4**, 152.

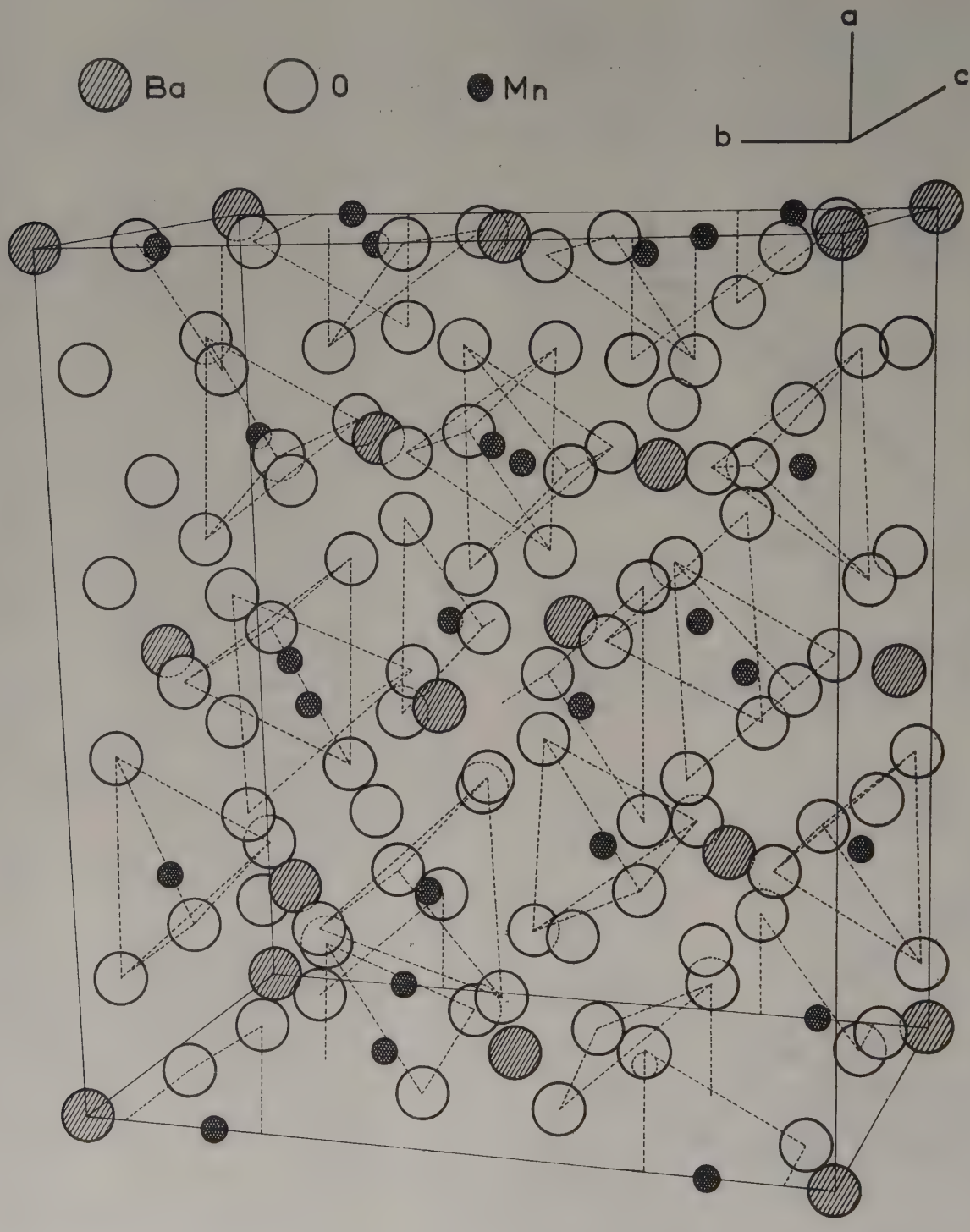

FIG. 23.

Pour le calcul des intensités de diffraction X nous avons utilisé les facteurs de structure des tables internationales. Le tableau VI rassemble les indices de Miller possibles ($h\,k\,l$), les distances observées ($d_{obs.}$), les intensités observées ($I_{obs.}$) et celles calculées ($I_{calc.}$). La concordance des intensités justifie les positions des atomes.

Le baryum, qui a douze voisins oxygène, constitue

TABLEAU VI

h k . l	$d_{obs.}$ Å	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 0 . 0			< 1
1 0 . 1	3,40	80	88
1 1 . 0	2,83	100	100
2 0 . 0			3
0 0 . 2	2,36	10	9
2 0 . 1	2,18	90	69
1 0 . 2			28
2 1 . 0			< 1
1 1 . 2	1,808	20	16
2 1 . 1	1,731	40	30
2 0 . 2			24
3 0 . 0	1,639	20	18
1 0 . 3			2
2 1 . 2			3
2 2 . 0	1,418	20	20
3 1 . 0			< 1
3 0 . 2	1,325	20	25
2 0 . 3	1,312	20	13
3 1 . 1			16
4 0 . 0			< 1
2 2 . 2	1,212	10	9
2 1 . 3			14
4 0 . 1	1,186	30	14
3 1 . 2			15
0 0 . 4			5
3 2 . 0			< 1
1 0 . 4			< 1
3 2 . 1			16
4 0 . 2	1,094	40	12
1 1 . 4			18
4 1 . 0	1,072	10	19

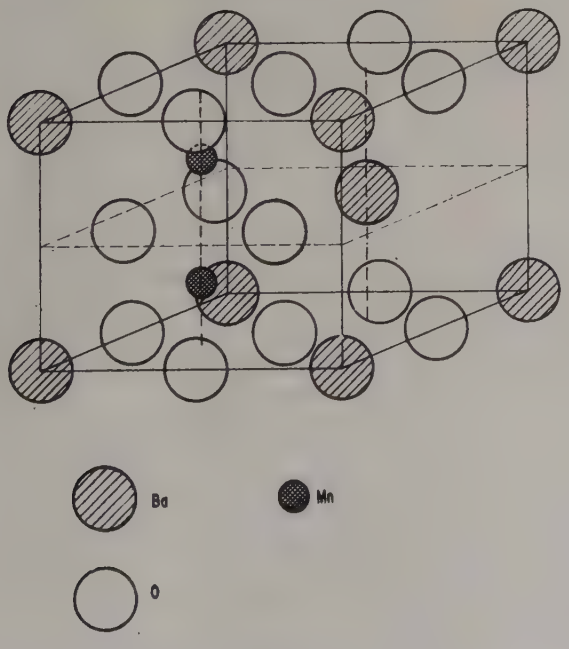

FIG. 24.

avec ceux-ci un empilement compact d'atomes. Le manganèse est situé au centre d'octaèdres réguliers formés d'oxygènes et groupés par files avec faces communes (fig. 24). Les distances inter-atomiques sont :

$$Ba - O_I = 2{,}84\ Å ; \qquad Mn - O = 2{,}02\ Å$$
$$Ba - O_{II} = 2{,}86\ Å ; \qquad Mn - Mn = 2{,}35\ Å$$

D. — Structure du manganite de haute température

La thermolyse du manganite de baryum $BaMnO_3$ au-dessus de 1 150° C conduit à une nouvelle variété allotropique β. Son spectre Debye-Scherrer comporte la totalité des raies de la variété α. De nouvelles raies apparaissent en outre, d'intensité moyenne ou faible.

Pour obtenir des monocristaux de manganite de haute température nous avons porté à 1 300° C sous argon un mélange de carbonates de baryum et de manganèse dans un rapport moléculaire de quatre à un. La durée de chauffe est de 10 heures, le refroidissement est lent.

Le carbonate de manganèse se dissociant dès 100° C, les constituants de la réaction sont en fait l'oxyde de manganèse MnO et le carbonate de baryum :

$$MnO + BaCO_3 \rightarrow BaMnO_3 + CO$$

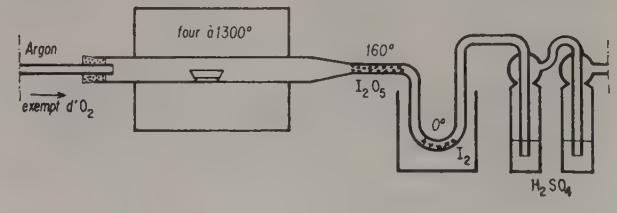

FIG. 25.

L'appareillage utilisé (fig. 25) permet de mettre en évidence l'oxyde de carbone formé. Celui-ci réduit l'anhydride iodique à 160° C selon le schéma :

$$5CO + I_2O_5 \rightarrow I_2 + 5CO_2$$

Pour vérifier la composition du produit de réaction, nous avons dosé d'une part par oxydimétrie le manganèse tétravalent et d'autre part le manganèse total. Le produit obtenu a pour formule $BaMnO_{2,8}$ correspondant à un léger déficit en oxygène par rapport à la formule stœchiométrique $BaMnO_3$ du produit de pyrolyse du manganate.

Les cristaux se présentent sous forme de petites paillettes noires, hexagonales et prismatiques (fig. 26).

Les diagrammes de Laue indiquent la présence d'un axe sénaire orthogonal à deux séries d'axes binaires. La maille est donc hexagonale. La méthode du cristal tournant en donne les paramètres.

La masse spécifique, mesurée picnométriquement

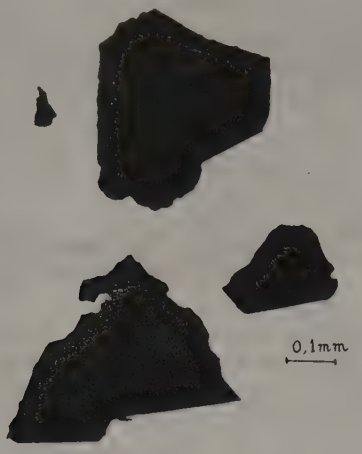

FIG. 26.

($\rho = 6{,}07 \pm 0{,}10$ g/cm³), et le volume de la maille imposent à celle-ci 4 motifs $BaMnO_3$. La densité calculée pour cette valeur est : $d_x = 6{,}11$.

A l'aide du rayonnement α du fer nous avons étudié les diagrammes de Weissenberg pour toutes les zones accessibles selon les deux axes binaires différenciés. Le groupe d'espace est déterminé sans ambiguïté par les extinctions systématiques : seules apparaissent les taches d'indices de Miller $h\,h\,.\,l$ tels que $l = 2n$. Le groupe est alors :

$$D_{6h}^{4}\ P\,\frac{6_3}{m}\,mc$$

P implique que la maille est simple, 6_3 que l'axe sénaire est hélicoïdal avec un pas de glissement égal à une demi-maille, m et c caractérisent les plans de symétrie.

Le spectre de poudre Debye-Scherrer permet de préciser les paramètres :

$$a = 5{,}669 \pm 0{,}003\ \text{Å}\,; \qquad c = 9{,}375 \pm 0{,}015\ \text{Å}$$

d'où le rapport d'axes :

$$\frac{c}{a} = 1{,}637$$

Cette valeur est très voisine de la valeur théorique, 1,633, correspondant à un empilement compact d'atomes. Compte tenu des rayons ioniques, celui-ci est nécessairement formé par les atomes d'oxygène et de baryum.

D'autre part les taches $h\ k\,.\,l$ n'existent pour $h - k = 3n$, que si $l = 2n$.

Il en résulte que :

1° Le baryum occupe en (a) et en (c) deux positions sans paramètre.

2° Les oxygènes se situent en deux positions : l'une en (g) sans paramètre, l'autre en (h) avec $x = \frac{1}{6}$.

3° Le manganèse occupe en (f) une position à un paramètre.

Celle-ci a été précisée par projection axiale de la densité électronique selon les plans (00.1), au moyen de l'électro-sommateur de séries de Fourier ([16]). L'intensité de la tache sensible 00.6, comparée à celles pratiquement constantes des taches 00.4 et 00.8, donne pour z la valeur 0,61 (fig. 27).

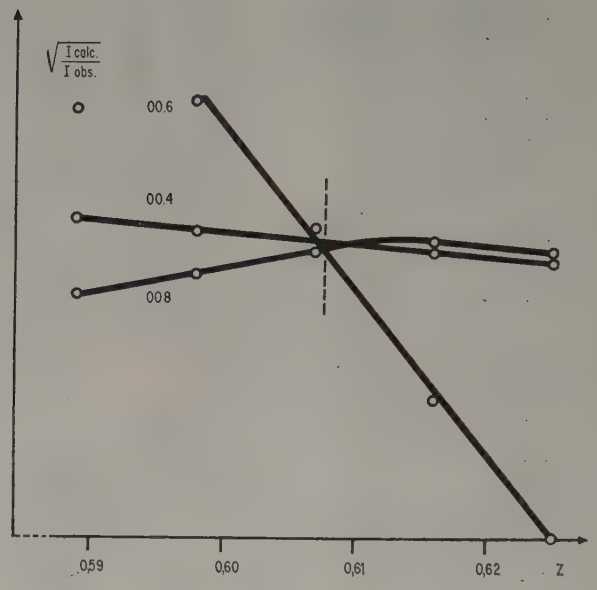

FIG. 27.

La répartition des atomes dans la maille est :

Ba	2	0, 0, 0
	2	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$
Mn	4	$\frac{1}{3}, \frac{2}{3}$, 0,61
O	6	$\frac{1}{2}$, 0, 0
	6	$\frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$

Pour le calcul des intensités de diffraction X, nous avons utilisé les facteurs de structure des tables internationales ([15]), ainsi que les valeurs déterminées ci-dessus pour les ions Ba^{2+} et Mn^{4+}. Le tableau VII groupe les indices de Miller, les distances réticulaires observées, les intensités observées et calculées.

On sait que dans un empilement compact, trois positions A, B, C, sont possibles pour les atomes. Dans la structure de $BaMnO_3\,\beta$ les couches formées par les atomes de baryum et d'oxygène se succèdent selon la suite A B A C. Celle-ci est intermédiaire entre la succession hexagonale compacte A B de $BaMnO_3\,\alpha$ et la succession A B C de l'empilement cubique à faces centrées.

Chaque atome de manganèse est presque au centre d'un octaèdre constitué par des atomes d'oxygène. Ces

Tableau VII

$h\ k\ .\ l$	$d_{obs.}$ Å	$I_{obs.}$	$I_{calc.}$
1 0 . 0			< 1
0 0 . 2			< 1
1 0 . 1	4,31	10	10
1 0 . 2	3,367	80	86
1 1 . 0	2,826	100	100
1 0 . 3	2,621	50	45
2 0 . 1	2,367	20	14
1 1 . 2			1
0 0 . 4	2,339	10	15
2 0 . 2	2,166	60	72
1 0 . 4	2,125	10	5
2 1 . 0			< 1
2 0 . 3	1,927	30	27
2 1 . 1	1,814	20	2
1 1 . 4			18
1 1 . 6			1
1 0 . 5	1,753	10	9
3 0 . 2			< 1
2 1 . 2	1,725	30	13
2 0 . 4	1,696	10	8
3 0 . 0	1,635	20	22
2 1 . 3	1,598	30	24
0 0 . 6			< 1
3 1 . 0			< 1
2 0 . 5	1,494	30	11
1 0 . 6			13
2 1 . 4	1,455	10	6
4 0 . 0			< 1
2 2 . 0	1,418	30	25
2 2 . 2			< 1
3 1 . 1			< 1
3 0 . 4	1,3393	10	6
2 0 . 6	1,3179	20	11
2 1 . 5			9
3 2 . 0			< 1
3 1 . 2	1,3068	20	20
1 0 . 7			< 1
3 1 . 3	1,2478	20	20
4 0 . 1			< 1
2 2 . 4	1,2128	10	11
2 1 . 6	1,1925	10	18
4 0 . 2	1,1872	10	12
3 1 . 4			5
0 0 . 8			5
2 0 . 7			1
4 0 . 3	1,1427	10	9
1 0 . 8			< 1
3 0 . 6			1
3 1 . 5	1,0951	40	9
3 2 . 2			13
2 1 . 7			< 1
1 1 . 8	1,0843	20	28
4 0 . 4			2
4 1 . 0	1,0718	50	32
2 0 . 8			1
3 2 . 3	1,0600	40	14
4 1 . 2			< 1
2 2 . 6			1
4 0 . 5	1,0290	40	9
3 1 . 6			30
1 0 . 9			5
3 2 . 4			8
5 0 . 0			< 1
2 1 . 8			< 1
5 0 . 1	0,9758	40	3
4 1 . 4			39

octaèdres sont groupés par deux, avec une face commune, au lieu d'être en files, comme pour la variété précédente, ou isolés, comme dans un édifice de type perowskite cubique (fig. 28).

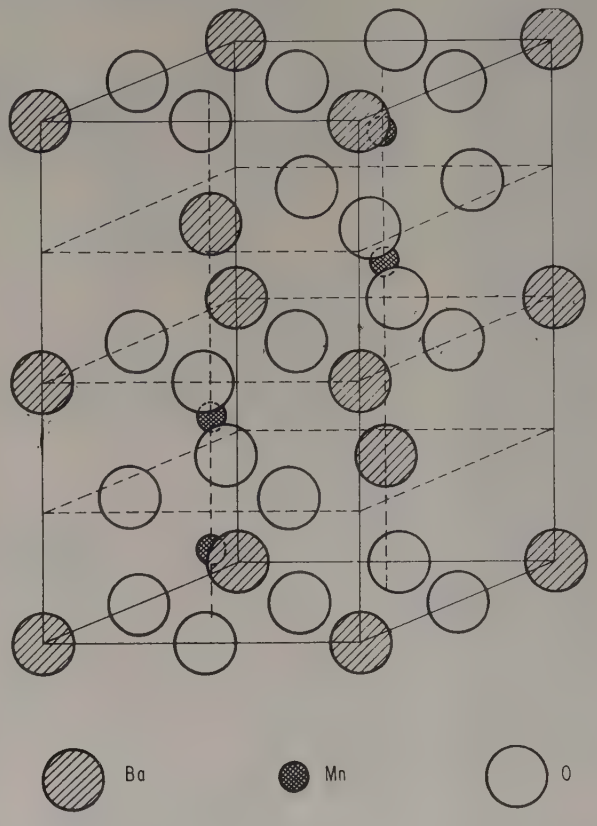

FIG. 28.

Les composés, de formule générale ABO_3, dérivés du type perowskite ont fait l'objet de nombreux travaux. Les différentes structures mentionnées correspondent à 1, 2, 6, 8 ou même davantage de motifs ABO_3 par maille.

Burbank et Evans [18] envisageaient toutefois la possibilité d'une structure à 4 motifs. $BaMnO_3$ β est le premier exemple, à notre connaissance, de ce type.

Le titanate de baryum de haute température [18] possède également une structure intermédiaire entre les types de succession A B et A B C, mais celle-ci est plus voisine du type cubique, l'empilement compact des couches constituant une suite A B C A C B et deux octaèdres seulement sur trois étant jumelés. Les paramètres de la maille hexagonale sont : $a = 5{,}735$ Å et $c = 14{,}05$ Å.

Dickson, Katz et Ward [19], bien que ne donnant

[18] R. D. Burbank et H. T. Evans J., *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 330.
[19] J. G. Dickson, L. Katz et R. Ward, *J. Am. Chem. Soc.*, 1961, **83**, 3026.

aucun spectre ou paramètre, signalent l'existence d'un composé de formule $Ba(Mn_{0,33}, Ti_{0,67})O_{2,84}$ possédant la structure hexagonale de ce titanate de baryum. Nous avons constaté que cette structure existait déjà lorsque moins de $\frac{1}{200}$ des atomes de manganèse était remplacé par des atomes de titane.

TABLEAU VIII

$h\ k\ .\ l$	$d_{obs.}$ Å	$I_{obs.}$
1 0 . 2	3,95	30
1 0 . 3	3,34	10
1 1 . 0	2,812	100
1 0 . 4		
0 0 . 6	2,297	10
2 0 . 2	2,15	10
2 0 . 3	1,992	40
2 0 . 4		
1 1 . 6	1,784	10
2 1 . 2		
3 0 . 0	1,627	30
1 0 . 8		
2 1 . 4		
2 2 . 0	1,402	10
2 0 . 8		
3 1 . 4	1,264	10
2 1 . 8		

Le spectre de poudre est celui du tableau VIII. Il en résulte les paramètres :

$$a = 5{,}61 \text{ Å} ; \qquad c = 13{,}8 \text{ Å}$$

Les distances inter-atomiques relatives à $BaMnO_3$ de haute température sont très voisines de celles de la variété α :

$Ba-O_I = 2{,}83$ Å ; $Mn-O_I = 1{,}94$ Å ; $Mn_I-Mn_{II} = 2{,}62$ Å
$Ba-O_{II} = 2{,}86$ Å ; $Mn-O_{II} = 2{,}10$ Å ; $Mn_I-Mn'_{II} = 3{,}88$ Å

E. — Conclusions

Nous avons établi la structure cristalline de plusieurs phases apparaissant lors de la thermolyse du permanganate de baryum.

$Ba(MnO_4)_2$, premier exemple connu du type $A(BX_4)_2$ appartient au groupe D^{24}_{2h} avec $a = 14{,}71$, $b = 11{,}86$ et $c = 7{,}39$ Å. Chaque manganèse est au centre d'un tétraèdre d'oxygènes presque régulier. Le motif structural, parallèle à l'axe b, comporte deux tétraèdres symétriques par rapport à un baryum. Celui-ci forme dans la maille un assemblage du type diamant.

La variété α du manganite de basse température est hexagonale de type $BaNiO_3$. Le groupe d'espace est C^4_{6v}, les paramètres $a = 5{,}672$ et $c = 4{,}71$ Å. Chaque maille comporte 2 motifs.

La structure de $BaMnO_3\ \beta$, variété de haute température, comme celle de $Ba(MnO_4)_2$ correspond à un nouveau type. Le groupe d'espace est D^4_{6h} avec $a = 5{,}669$ et $c = 9{,}38$ Å. La maille hexagonale comporte quatre motifs simples. Le réseau est constitué par des couches de composition BaO_3 formant un empilement compact d'atomes, semblable à celui de la perowskite cubique, mais avec une succession A B A C. Le manganèse est situé dans les lacunes octaédriques.

Nous avons mis en évidence enfin, par substitution à l'état de traces de titane au manganèse, l'existence d'un troisième type de structure pour le manganite. Celle-ci est isotypique de la structure du titanate de baryum hexagonal, avec les paramètres $a = 5{,}61$ et $c = 13{,}8$ Å. Elle correspond à une succession A B C A C B dans l'empilement compact des atomes de baryum et d'oxygène.

CHAPITRE IV

FILIATION THERMIQUE ET ÉVOLUTION STRUCTURALE

Nous avons lié la succession des diverses phases rencontrées au cours de la pyrolyse du permanganate de baryum à leurs caractères structuraux.

Nous nous sommes appuyés sur les données thermiques et les résultats cristallographiques correspondants.

A. — Passage de la structure du permanganate à la structure du manganate

Plusieurs études topochimiques ont déjà été entreprises dans le but de mettre en évidence le mécanisme autocatalytique de la décomposition thermique des permanganates, en vue de faire apparaître en particulier le rôle joué par le bioxyde de manganèse formé comme catalyseur.

Dans le cas du permanganate de baryum, Roginskii, Schmuck et Kusnerev [20] ont étudié la topochimie de la décomposition thermique, avec observation de la surface des cristaux au microscope électronique. D'après ces auteurs la décomposition s'effectuerait selon des canaux prenant naissance en un point quelconque du cristal. Lorsque la réaction est terminée, le cristal est

[20] S. Z. ROGINSKII, F. I. SCHMUCK et M. KUSNEREV, *C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.* (chimie), 1950, **6**, 573.

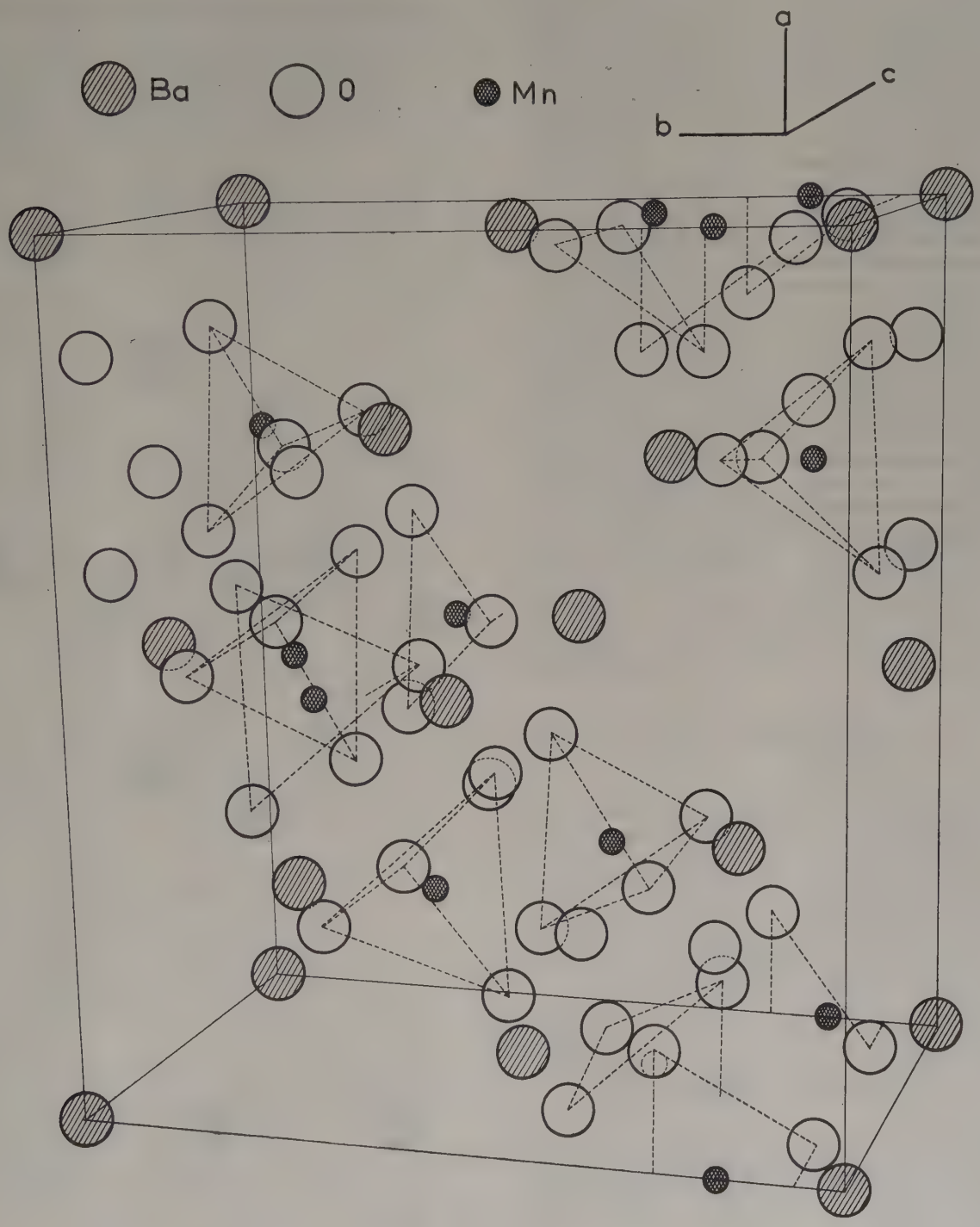

FIG. 29.

tombé en poudre très fine. Des mesures d'adsorption gazeuse ont montré qu'un cristal de 1 mm de côté donnait naissance à un nombre de grains égal à 10^{12} environ.

La réaction de décomposition du permanganate donne naissance au manganate de baryum, au bioxyde de manganèse et à l'oxygène.

Nous avons déterminé les structures de $Ba(MnO_4)_2$ et de $BaMnO_4$. Nous savons d'autre part que les diverses structures possibles de l'oxyde MnO_2 ont pour motif le groupe linéaire O — Mn — O; ces motifs sont disposés soit parallèlement, soit perpendiculairement les uns aux autres.

Nous remarquons que, si nous enlevons selon la direction du plan (110) un groupement MnO_4 sur les deux qui composent le motif $Ba(MnO_4)_2$, nous obtenons la vue cavalière de la figure 29, qui est la superposition de deux mailles simples du manganate selon la direction *a*. Aux axes *a*, *b* et *c* de la maille du permanganate correspondent respectivement les axes *a*, *c* et *b* du manganate, par référence à la figure 18, qui représente une maille simple de $BaMnO_4$.

Le bioxyde de manganèse MnO_2 et l'oxygène gazeux formés proviennent nécessairement des groupements MnO_4 supprimés. La cohésion structurale du permanganate est détruite, car ce sont les oxygènes, groupés par huit autour du baryum, qui servaient de lien entre les motifs $Ba(MnO_4)_2$ dans les trois directions de l'espace. Le départ d'un oxygène à l'état gazeux rompt en effet l'équilibre des charges ; la formation simultanée de motifs $BaMnO_4$ et MnO_2 rétablit la neutralité électrique. Le huitième atome d'oxygène, se trouvant ainsi libéré, déséquilibre à son tour un autre motif $Ba(MnO_4)_2$, réalisant une décomposition par transmission.

La propagation de la décomposition selon le plan (110), ou le plan $(1\bar{1}0)$ qui lui est équivalent, permet de calculer le nombre de grains formés. Deux couches successives de $BaMnO_4$ et de MnO_2 ayant pour épaisseurs respectives 6,1 et 3,2 Å, un cristal de 1 mm de côté donnerait une poudre constituée par un nombre de bâtonnets égal à :

$$\left(\frac{10^7}{\frac{6{,}1 + 3{,}2}{2}}\right)^2 \simeq 4 \times 10^{12}$$

Ce résultat est en accord avec celui qu'obtiennent Roginskii, Schmuck et Kusnerev [20] par mesure d'adsorption gazeuse.

La propagation régulière des interfaces à l'intérieur du cristal de permanganate se concilie d'autre part avec l'ordre 1 de la réaction, précédemment déterminé. Le nombre de germes (growing nuclei) est en effet proportionnel à la masse de produit de départ.

B. — Passage de la structure du manganate à la structure du manganite α

La difficulté provient ici du changement de coordinance de l'atome de manganèse résultant de l'accroissement de son rayon ionique et de la diminution de son pouvoir polarisant. Le manganèse, qui avait 4 voisins oxygènes, en possède maintenant 6.

Une observation détaillée de la structure du manganite α montre que les atomes de manganèse constituent des files. Deux atomes de manganèse successifs ont en commun trois voisins oxygène, ceux-ci réalisant un entourage octaédrique. Dans la structure du manganate nous remarquons également une série d'atomes de manganèse presque alignés selon la direction de l'axe *b* (fig. 18).

Le passage de $BaMnO_4$ à $BaMnO_3\,\alpha$ peut s'interpréter par la perte d'un oxygène sur quatre du groupement MnO_4. La pyramide triangulaire, formée par chaque atome de manganèse accompagné des trois atomes d'oxygène restants, pivote alors légèrement de telle manière que les manganèses soient alignés, réalisant un empilement compact des oxygènes. Par couches de trois, ceux-ci occupent alternativement les positions A et B. Cet empilement est effectivement celui de la maille hexagonale de $BaMnO_3\,\alpha$ (fig. 30).

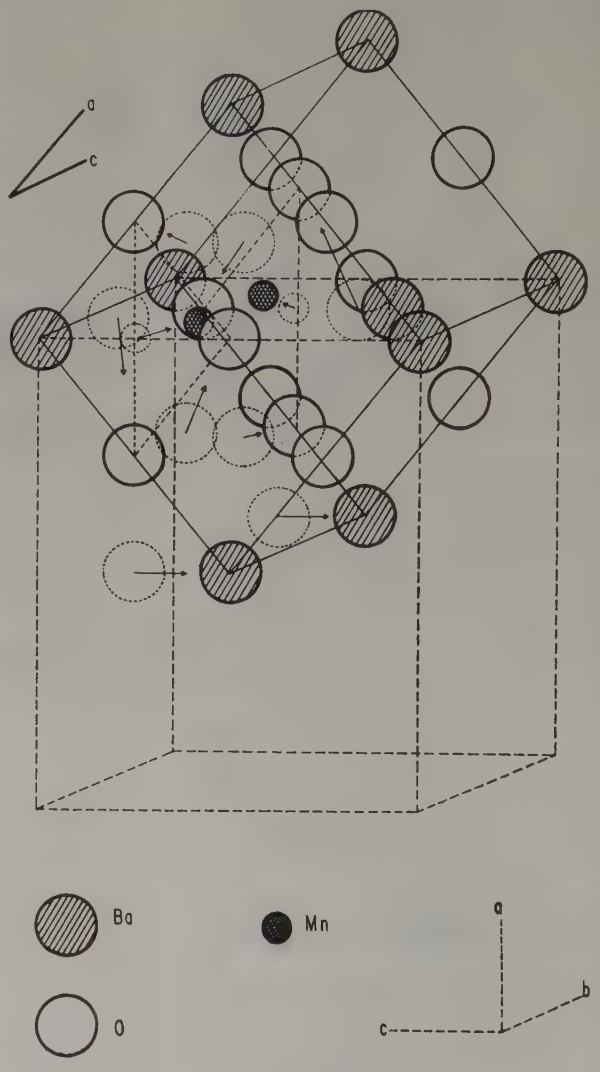

FIG. 30.

Dans cette évolution les atomes de baryum perdent un de leurs deux voisins oxygène immédiats. Ils se répartissent dans l'empilement compact d'atomes pour constituer les couches de composition BaO_3. Cette

répartition est prédéterminée. En effet les atomes de baryum voisins d'une file d'atomes de manganèse se trouvent alternativement de part et d'autre de cette file dans les deux structures considérées, par rapport à la direction [010] dans le cas du manganate et à la direction [00.1] dans celui du manganite.

C. — Transformation allotropique $\alpha \rightarrow \beta$

Les structures des deux variétés du manganite $BaMnO_3$ sont très voisines, ainsi que pouvait le laisser prévoir la similitude des spectres X (fig. 6). La différence essentielle provient de la succession des couches de composition BaO_3 dans l'empilement compact d'atomes : A B A B pour la variété α et A B A C pour la variété β.

Pour réaliser cette transformation il suffit d'effectuer le glissement d'une couche sur quatre. On fera d'abord glisser celle-ci d'une demi-maille selon la direction $[\bar{1}1.0]$, opération qui conserve la disposition B, puis d'un sixième de maille selon la direction $[1\bar{1}.0]$, avec passage de B en C.

Les atomes de manganèse situés de part et d'autre de cette couche suivent le glissement au cours de sa première phase. Lors de la seconde, l'équilibre des charges leur impose de se déplacer du même module mais en direction opposée à celle des autres atomes.

D. — Conclusions

Partant de données cristallographiques précédemment établies, nous avons proposé une explication cohérente de la succession des phases formées lors de la thermolyse du permanganate de baryum.

Au fur et à mesure que s'élève la température, les structures obtenues comportent un assemblage d'atomes de plus en plus compact. L'augmentation du rayon ionique du manganèse, consécutif à la diminution de sa charge, et l'amenuisement de son pouvoir polarisant entraînent le passage de la coordinance 4 du permanganate et du manganate de baryum à la coordinance 6 des manganites.

Le mode de décomposition du permanganate confirme et explique les valeurs trouvées par Roginskii, Schmuck et Kusnerev [20] dans leurs mesures de surface.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Au cours de ce travail nous avons déterminé l'ensemble des réactions simultanées ou successives qui se produisent lors de la décomposition thermique du permanganate de baryum dans le domaine de température compris entre 0° C et 1 500° C :

$$Ba(MnO_4)_2 \rightarrow BaMnO_4 + MnO_2 + O_2 \quad (1)$$
$$2BaMnO_4 \rightarrow 2BaMnO_3\,\alpha + O_2 \quad (2)$$
$$4MnO_2 \rightarrow 2Mn_2O_3 + O_2 \quad (3)$$
$$6Mn_2O_3 \rightarrow 4Mn_3O_4 + O_2 \quad (4)$$
$$2Mn_3O_4 \rightarrow 6MnO + O_2 \quad (5)$$
$$BaMnO_3\,\alpha \rightarrow BaMnO_3\,\beta \quad (6)$$
$$BaMnO_3\,\beta_{sol.} \rightleftarrows BaMnO_3\,liq. \quad (7)$$

Les limites de température ont été précisées. Les phases solides obtenues sont mises en évidence par conjugaison de l'analyse chimique et de mesures radiocristallographiques et diélectriques.

La cinétique des réactions (1) et (2) a été étudiée. La première est autocatalytique et d'ordre 1, la seconde d'ordre 1 sauf dans un dernier stade. Les énergies d'activation sont respectivement de 34 ± 1 et de 30 ± 1 kcal/mole.

Une étude cristallographique a permis d'établir la structure de quatre phases ternaires. Deux d'entre elles sont de type nouveau : $Ba(MnO_4)_2$ et $BaMnO_3$ de haute température. Les résultats sont groupés dans le tableau ci-dessous :

Composé	Groupe d'espace	Paramètres a	b	c	Type
$Ba(MnO_4)_2$	D_{2h}^{24}	14,71	11,86	7,39	Nouveau
$BaMnO_3\,\alpha$	C_{6v}^{4}	5,672	—	4,71	$BaNiO_3$
$BaMnO_3\,\beta$	D_{6h}^{4}	5,669	—	9,38	Nouveau
$Ba(Mn_{1-x}Ti_x)O_3$	D_{6h}^{4}	5,61	—	13,8	$BaTiO_3$ Hte θ

Nous avons proposé enfin une explication simple pour le cheminement des atomes lors de l'évolution thermique du système.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

La fluorescence X.

VU ET APPROUVÉ :

Bordeaux, le 2 février 1962.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. BRUS

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Bordeaux, le 5 février 1962.

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux

J. BABIN

A. HARDY

Imprimé avec les *Annales de Chimie*. *Le Gérant* : G. MASSON.

DÉPÔT LÉGAL : 1962, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 3908, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
Printed in France. IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A., LAVAL, N° 4431. — 5-1962.

Thèse publiée par les *ANNALES DE CHIMIE*, 13e Série, **Tome 7**, 1962